

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 07080330
PUBLICATION DATE : 28-03-95

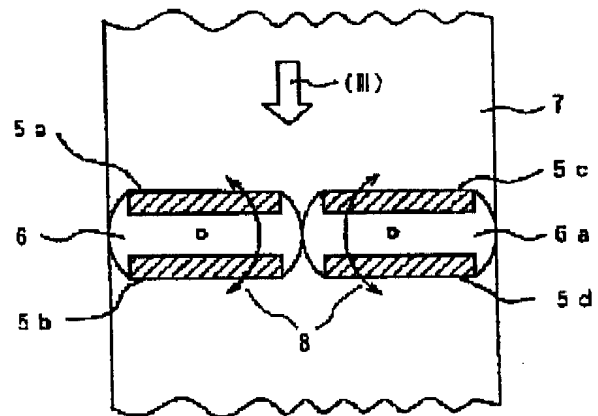
APPLICATION DATE : 19-07-93
APPLICATION NUMBER : 05178043

APPLICANT : KAWASAKI STEEL CORP;

INVENTOR : YASUNO MOTOZO;

INT.CL. : B01J 38/02 B01D 53/86 B01D 53/94
B01J 38/00

TITLE : METHOD FOR REGENERATING CO
OXIDATION CATALYST



ABSTRACT : PURPOSE: To reduce the fuel consumption of a heating furnace in thermal regeneration by determining a catalyst reversal cycle so that the estimated temp. is fixed immediately after the catalyst is reversed to increase the recovery efficiency of the CO oxidation heat and minimizing the necessary fuel consumption of the furnace.

CONSTITUTION: The oxidation of a waste gas and the regeneration of a deteriorated catalyst are continuously performed as follows. Namely, oxidation catalysts 5a or 5c and 5b or 5d are arranged respectively on the upstream side and downstream side of a duct 7 as a waste gas passage, and the rotary catalyst beds 6 and 6a are reversed from the upstream side to the downstream side in direction of the arrow 8. The catalysts 5a or 5c and 5b or 5d on the upstream side and downstream side are reversed periodically or in accordance with the deterioration degree of the CO oxidation rate to continuously perform the oxidation of the waste gas and regeneration of the deteriorated catalyst. In this case, the temp. immediately after the catalyst reversal is estimated from the measured temp. of the waste gas, and the catalyst reversal cycle is determined so that the estimated temp. is fixed. As a result, the CO oxidation heat is more efficiently recovered, and the necessary fuel consumption of a heating furnace is minimized.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-80330

(43) 公開日 平成7年(1995)3月28日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 38/02	Z A B	8017-4G		
B 0 1 D 53/86	Z A B			
53/94				
		B 0 1 D 53/ 36	Z A B	
			1 0 3 Z	
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平5-178043

(22) 出願日 平成5年(1993)7月19日

(71) 出願人 000001258

川崎製鉄株式会社

兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

(72) 発明者 加藤 明

千葉県中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社千葉製鉄所内

(72) 発明者 高橋 博保

千葉県中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社千葉製鉄所内

(72) 発明者 安野 元造

千葉県中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社千葉製鉄所内

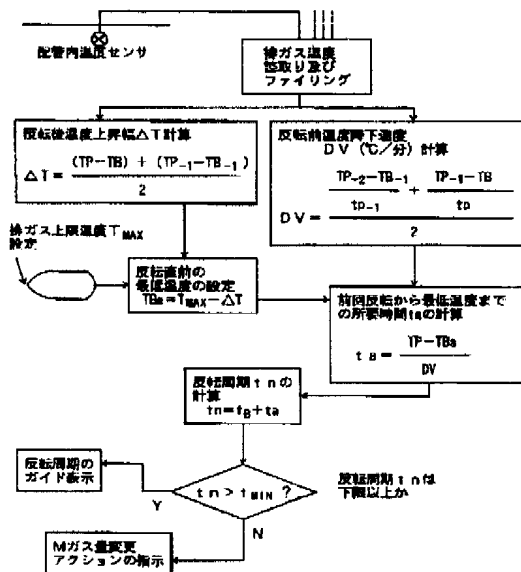
(74) 代理人 弁理士 小杉 佳男 (外2名)

(54) 【発明の名称】 CO酸化触媒の再生方法

(57) 【要約】

【目的】 排ガス流路の上流側及び下流側に酸化触媒を配置し、上流側と下流側の触媒を反転させて、排ガスの酸化と劣化触媒の再生を連続的に行う方法において、CO酸化熱の回収効率を上げると共に、加熱炉の燃料使用量を必要最少量とする。

【構成】 排ガス温度を測定し、その測定結果から触媒反転直後の温度を予測し、予測温度が一定になるように反転周期を決める。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 排ガス流路の上流側及び下流側に酸化触媒を配置し、上流側と下流側の触媒を反転させて、排ガスの酸化と劣化触媒の再生を連続的に行う方法において、排ガス温度の測定結果から触媒反転直後の温度を予測し、予測温度が一定になるように触媒反転周期を定め、CO酸化熱の回収効率を上げると共に加熱炉の燃料使用量を必要最小量とすることを特徴とするCO酸化触媒の再生方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、排ガス中の一酸化炭素を酸化して酸化熱を回収し、公害防止を図るために用いられる酸化触媒の再生に係るものである。

【0002】

【従来の技術】焼結鉄の製造工程等で生成し、排ガス中に含まれる一酸化炭素は、環境対策上または、省エネルギー上その低減が望まれる。そこでこの一酸化炭素を有効利用するために触媒を用いて酸化させる方法が導入されており、さらにその触媒を効率的に再生させるため

特開昭60-238153号公報では、図4、図5に示すように触媒を反転して再生することが開示されている。

【0003】図4の装置について説明する。図示しない脱硫装置を通過してきた焼結排ガスは、回転式熱交換機1で受熱後、昇圧ブロワ2で加圧された後、脱硝反応に必要な温度例えば400℃まで加熱炉3で加熱され、脱硝反応装置4a、4bへ送られ、NH₃により還元される。脱硝反応後の排ガスは、CO酸化触媒5a、5cによって排ガス中のCOが排ガス中のO₂によって酸化されCO₂となり、酸化熱を発生し、約500℃となる。この排ガスは回転式熱交換機1で焼結排ガスと熱交換して大気中に放出される。

【0004】脱硝後の排ガス中に含まれている1.0～1.2%のCOは、図5に示すように、ダクト7中に設けられた前段酸化触媒5a、5cで排ガス中のO₂により約90%酸化され、その酸化熱によって昇温した排ガスは後段酸化触媒5b、5dと接触し通過する。この際前段酸化触媒5a、5cで完全に酸化されなかったCOは、後段酸化触媒5b、5dで酸化される。しかも酸化熱を奪って約80～100℃温度上昇した排ガスは、後段酸化触媒5b、5dに吸着している極微量の被毒物質を脱着させるのに必要な温度、例えば420℃以上に上昇しているために、これら被毒物質を脱着、浄化させ、酸化触媒活性の再生を行う。

【0005】しかし経時的に前段酸化触媒5a、5cは徐々に被毒物質を吸着し酸化性能が劣化してくる。一方、後段酸化触媒5b、5dの再生は短時間に行われるので、前段酸化触媒5a、5cのCO酸化率がある程度低下した段階で回転式触媒層6、6aを駆動装置により矢印8に示すように半回転させて前段酸化触媒5a、5

cをガス流後段へ、また、後段酸化触媒5b、5dをガス流前段へ移動させる。

【0006】すなわち、劣化している前段酸化触媒5a、5cを再生側へ、後段酸化触媒5b、5dをCO酸化側へ反転させることで移動させる。この繰り返しにより所定のCO酸化率が得られる。ただし、ガス中のCO濃度の低下等により、必要な酸化熱が得られず排ガス温度が設定下限以下に下がるようであれば、図4に示す系内の加熱炉3を運転してガス温度を上昇させると共に触媒を再生する。その後再び触媒による酸化熱が回復してくれば加熱炉3は停止するか、又は燃料ガス量を低減する。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】前記特開昭60-238153号公報の技術では、触媒層反転時期の判定はCO濃度計検出値に基づくCO酸化率が下限値以下となった時とするか、あるいは酸化率低下にともない低下するガス温度が下限値以下になった時とする方法が取られている。しかしながら、排ガス性状（温度、CO濃度、触媒被毒物質濃度）は焼結機の操業状況により常に変動しており、従って、CO酸化触媒の反転時期を一定の酸化率あるいは一定の温度に設定しても、触媒反転直後の回復した酸化率あるいは温度は反転毎に異なっており、酸化率あるいは温度の平均値は常に変動している。

【0008】そこでこの反転操作の最も効率の良い設定値を求めるため、焼結機の操業を一定条件にそろえ、酸化率又は温度の設定値を変化させて実験操業をしたが、実験の度に異なった結果が得られている。これは反転時期を設定しても反応直前の前段触媒の劣化状況や後段触媒の被毒物質の加熱脱着状況がその時のガス温度・被毒物質濃度履歴により異なるためと考えられる。

【0009】このためCO酸化触媒反転直前の酸化度あるいは温度は、最大反応熱を引き出すような反応率の最適化を実現するための反転判定基準とはなり得ないことが明らかになった。したがってCO酸化触媒反転直前の操業情報だけでは、反転時期設定の最適化は不可能で、常に省エネルギー上のロスが発生しながら触媒再生を行っていることとなる。

【0010】本発明はこのような反転方法に対して省エネルギー面で最適の反転時期を設定する方法を提案するもので、昇温再生法に伴う加熱炉の燃料使用量を低減することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、排ガス流路の上流側に活性の高い酸化触媒を、その下流側に劣化した酸化触媒をそれぞれ配置し、上流側触媒で排ガス中のCOの酸化を行い、下流側の触媒は上流側触媒層を出た排ガス中に残存したCOの酸化を行うと共に、このガスにより劣化触媒の再生を行い、排ガス中の一酸化炭素の酸化に用いる触媒を再生する方法において、上流側と下流

側の酸化触媒を反転させて配置位置を入れ換える装置を設け、定期的又はCO酸化率の低下度合いに応じて上流側と下流側の触媒を反転させ、排ガスの酸化と劣化触媒の再生を連続的に行う場合に、排ガス温度の測定結果から触媒反転直後の温度を予測し、その予測温度が一定になるように触媒反転周期を定めることによりCO酸化熱の回収効率を上げると共に、加熱炉の燃料使用量を必要最少量とすることを特徴とする触媒の再生方法である。

【0012】

【作用】反転再生式CO酸化触媒を備えた排ガス系統では、その排ガス温度の変化は図2のようになる。すなわち反転直前はガス温度は最低で、反転直後にピークを示す。この温度パターンと脱硝加熱炉燃料使用量との関係を調査した結果、次のことが明らかになった。

(1) 図2中の反転直後のガス温度(TP、TP-1、TP-2)を可能上限温度に設定して反転毎にこの温度になるように反転させると脱硝加熱炉燃料使用量を最低にすることができる。

10

* (2) 一時的にはTPを低めにすれば脱硝加熱炉燃料使用量を低減することができるが、1カ月以上の長期間の操業実績の解析によれば、TPを上限値に維持することが省エネルギー上最も有効である。

(3) この結果は次のように説明される。

(イ) 触媒の再生後作用開始温度が一定に維持されるため触媒の温度環境が一定していることから触媒作用が安定し、また再生作用も同時に安定するのでその能力を効率的に活用できる。

(ロ) 触媒の酸化率は各部位により差があり分布を持つと考えられるが平均的な反応(酸化、再生作用)挙動はガス温度で把握することができ温度環境の制御が最も有効である。

【0013】CO触媒反転条件のパターンを変化させ、その時の脱硝加熱炉燃料(Mガス使用)使用量との関係を調べた。その結果を表1に示す。

【0014】

* 【表1】

パターン(触媒反転条件設定)	Mガス量 (Nm ³ /hr)
1. 反転直前の下限温度一定(=420℃) (触媒出口) (1) 排ガス温度が420℃まで下がったら触媒を反転する。 (2) 触媒反転頻度を15分毎を目標値としそれより頻度が高ければMガス量を上げ、低ければMガス量を下げる。	3647
2. 反転直前の下限酸化率一定(=85%) (1) 酸化率が85%まで下がったら触媒を反転する。 (2) 触媒反転頻度を15分毎を目標値としそれより頻度が高ければMガス量を上げ、低ければMガス量を下げる。	3968
3. 反転直後の温度一定(=490℃) (1) 反転直後の温度が一定(490℃)となるよう過去の温度パターンから予測して反転する。 (2) 触媒反転頻度を15分毎を目標値としそれより頻度が高ければMガス量を上げ、低ければMガス量を下げる。	3028
4. 反転直後の温度一定(=470℃) (1) 反転直後の温度が一定(470℃)となるよう過去の温度パターンから予測して反転する。 (2) 触媒反転頻度を15分毎を目標値としそれより頻度が高ければMガス量を上げ、低ければMガス量を下げる。	3421
5. 反転直後の温度一定(=450℃) (1) 反転直後の温度が一定(450℃)となるよう過去の温度パターンから予測して反転する。 (2) 触媒反転頻度を15分毎を目標値としそれより頻度が高ければMガス量を上げ、低ければMガス量を下げる。	3584

【0015】

50 【実施例】本発明の実施例の構成を図1、図2により以

下に説明する。配管内温度センサが検出した排ガス温度のデータを記憶し、反転後の温度上昇幅 ΔT を過去2回の反転実績 $(TP-TB)$ 、 $(TP_{-1}-TB_{-1})$ より求める。

$\Delta T = \{ (TP-TB) + (TP_{-1}-TB_{-1}) \} / 2$
排ガス上限温度 T_{MAX} を設定し、 ΔT から反転直前の最低温度 TB を設定する。

【0016】 $TB_1 = T_{MAX} - \Delta T$

次に温度降下速度 DV をやはり過去2回の実績より求める。

$DV = \{ (TP_{-2}-TB_{-1}) / t_{p-2} + (TP_{-1}-TB_{-1}) / t_{p-1} \} / 2$

これらより設定された最低温度になるまでの反転直後からの所要時間 t_1 が求められる。

【0017】 $t_1 = (TP-TB_1) / DV$

この結果、反転直後に所定の可能上限温度となるような反転周期 t_0 を得ることができる。

$t_0 = t_1 + t_2$

反転後の可能上限温度は設備制約等を考慮してオペレータが設定する。また計算された反転時刻はオペレータガイドとして出力表示され、オペレータはそれに従って反転操作を行う。

【0018】焼結操業側の影響で反転周期を短くしても*

操業データ項目	従来方法	本発明方法
1) 排ガス量 (KNm ³ /hr)	488	484
2) 入側CO濃度 (%)	1.35	1.33
3) 出側CO濃度 (%)	0.28	0.16
4) 酸化率 (%)	79	88
5) Mガス使用量 (Nm ³ /hr)	3647	3028 ($\Delta 619$)
6) 触媒槽反転直後の排ガス温度のばらつき (標準偏差) (°C)	8	14

【0021】

【発明の効果】本発明によれば、CO酸化触媒を常に安定した温度環境で使用できるので、CO酸化熱の回収をより効率的にできるようになり、昇温再生用の燃料を削減することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による触媒反転周期計算処理フロー図である。

【図2】反転再生方式の触媒を組み込んだ排ガス系のガス温度推移 (触媒出口) のグラフである。

【図3】排ガス温度推移 (触媒出口) を示すグラフである。

* 上限温度を維持するのが難しくなりそうときには脱硝加熱炉燃料使用量を増加してガス温度を維持できるようにする。また、この脱硝加熱炉燃料使用量を変更するかどうかは反転周期の下限値 t_{MIN} を予め設定しておき、この下限値との比較を反転時刻の計算実施毎に行い、下限値を下回った時にオペレータガイドを出力し、オペレータにMガス量変更アクションを指示する。

【0019】有効吸引面積215m²の焼結機に本発明を適用した。排ガス量48000Nm³/h、排ガスダクト5m×6mの中に回転可能な触媒4個を設け、触媒入口温度400~410°C、触媒出口温度510°C以下の管理条件下で脱硝処理を行うにあたり、本発明の方法を採用したところ、表2に示す結果を得た。すなわち、

(1) 触媒の昇温再生頻度は従来8回/月であったが、2回/月に減少した。この結果、脱硝加熱炉燃料 (Mガス) 使用量 (1800kcal/Nm³) を619Nm³/hr削減することができた。

(2) 総合効率が改善され、酸化率が79%から88%に上昇した。

【0020】

【表2】

【図4】脱硝、CO酸化工程の系統図である。

【図5】回転式触媒層配置図を示す説明図である。

【符号の説明】

- 1 回転式熱交換器
- 2 昇圧ブロワ
- 3 加熱炉
- 4 a、4 b 脱硝反応装置
- 5 a、5 b、5 c、5 d 酸化触媒
- 6、6 a 回転式触媒層
- 7 ダクト
- 8 矢印 (反転方向を示す)

```

    graph TD
      A[配管内温度センサ] --> B[反転後温度上昇幅ΔT計算]
      A --> C[排ガス温度読取り及びファイリング]
      C --> B
      C --> D[反転前温度降下速度DV℃/分計算]
      B --> E[排ガス上限温度TMAX設定]
      E --> F[反転直前の最低温度の設定  
TBa = TMAX - ΔT]
      D --> G[前回反転から最低温度までの所要時間taの計算  
ta = (TP - TBa) / DV]
      F --> H[反転周期tnの計算  
tn = tg + ta]
      G --> H
      H --> I{tn > tMIN?}
      I -- Y --> J[反転周期のガイド表示]
      I -- N --> K[Mガス量変更アクションの指示]
  
```

配管内温度センサ

排ガス温度読取り及びファイリング

反転後温度上昇幅 ΔT 計算

$$\Delta T = \frac{(TP - TB) + (TP_{-1} - TB_{-1})}{2}$$

排ガス上限温度 T_{MAX} 設定

反転直前の最低温度の設定
 $TBa = T_{MAX} - \Delta T$

反転前温度降下速度 DV (°C/分) 計算

$$DV = \frac{\frac{TP_{-2} - TB_{-1}}{tp_{-1}} + \frac{TP_{-1} - TB}{tp}}{2}$$

前回反転から最低温度までの所要時間 t_a の計算

$$t_a = \frac{TP - TBa}{DV}$$

反転周期 t_n の計算
 $t_n = t_g + t_a$

反転周期のガイド表示

反転周期 t_n は下限以上か

Y: $t_n > t_{MIN} ?$

N: $t_n > t_{MIN} ?$

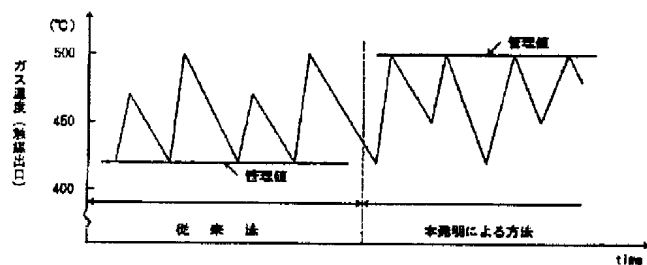
Mガス量変更アクションの指示

[illegible]

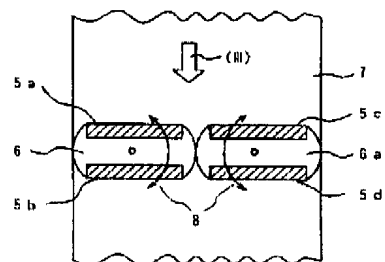
(6)

特開平7-80330

【図3】



【図5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵
B 0 1 J 38/00

識別記号 庁内整理番号
Z A B Z 8017-1G

F I

技術表示箇所